

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

10659045  
12.22.03

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000225385 A**

(43) Date of publication of application: **15.08.00**

(51) Int. Cl.

**B09B 3/00**  
**A62D 3/00**  
**B01D 53/70**  
**C07B 35/06**

(21) Application number: **2000025198**

(22) Date of filing: **02.02.00**

(30) Priority: **02.02.99 DE 99 19903986**

(71) Applicant: **DCR INTERNATL  
ENVIRONMENTAL SERVICES BV**

(72) Inventor: **BOELSING FRIEDRICH  
HABEKOST ACHIM**

**(54) METHOD FOR REDUCTIVE DEHALOGENATION  
OF HALOGENATED HYDROCARBON**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an efficient method for dehalogenating halogenated hydrocarbon itself or as impurities in other substances in a chemically and technically simple manner.

SOLUTION: Halogenated hydrocarbon is reacted

with a reductive metal and a hydrogen donating compd. in the presence of amine. It is pref. to react halogenated hydrocarbon with lithium, potassium, calcium, sodium, magnesium, aluminum, zinc or iron. Corresponding to the kind of a metal, perfect reductive dehalogenation reaction occurs within a temp. range of room temp.-400°C.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 03 986 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 C 1/26**  
A 62 D 3/00 *HAL*  
B 09 C 1/08  
B 09 B 3/00

②① Aktenzeichen: 199 03 986.0  
②② Anmeldetag: 2. 2. 1999  
④③ Offenlegungstag: 10. 8. 2000

DE 199 03 986 A 1

⑦① Anmelder:  
Bölsing, Friedrich, Prof. Dipl.-Chem. Dr., 31698  
Lindhorst, DE

⑦② Erfinder:  
Bölsing, Friedrich, Prof. Dr., 31698 Lindhorst, DE;  
Habekost, Achim, Dr., 31191 Algermissen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 41 06 515 A1  
DE-OS 23 28 778  
CH 6 68 709

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen

⑤⑦ Toxische Halogenkohlenwasserstoffe wie DDT, HCH, insbesondere Halogenaromaten wie TCB, PCB, PCP und PCDD/PCDF, lassen sich, in Substanz oder als Verunreinigung in Abfallölen oder in kontaminierten Böden und bodenähnlichen Feststoffen, nur unter drastischen Reaktionsbedingungen oder gar nicht mit Metallen dehalogenieren. Nach dem vorliegenden Verfahren sollen Halogenkohlenwasserstoffe unter milden Reaktionsbedingungen dehalogeniert werden können.

Eine reduktive Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen unter besonders milden Reaktionsbedingungen läßt sich verfahrensgemäß dadurch erreichen, daß die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart eines Amins ausgeführt wird. Durch die so bewirkte Steigerung der Reaktivität können nicht nur besonders reaktive Metalle wie Kalium und Natrium als Reduktionsmittel Verwendung finden, sondern auch weniger reaktive wie Eisen, Aluminium und Magnesium.

Es gelingt erstmals, praxisrelevante Probleme mit toxischen Halogenkohlenwasserstoffen zu lösen, insbesondere in Bezug auf die Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen in Abfallölen aller Art und in Böden oder bodenähnlichen Materialien jeder Zusammensetzung.

DE 199 03 986 A 1

E

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen durch chemische Umsetzung mit reduzierenden Metallen in Gegenwart einer Wasserstoff liefernden Verbindung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart eines Amins ausgeführt wird.

Als Halogenkohlenwasserstoffe werden hier aliphatische, aromatische und gemischt aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe verstanden, die mindestens ein Halogenatom im Molekül enthalten einschließlich solcher Kohlenwasserstoffe, die neben Halogen auch andere funktionelle Gruppen enthalten, z. B. Chlorphenole.

Wasserstoff liefernde Verbindungen sind hier alle Verbindungen, die Wasserstoff formal als Protonen oder als Wasserstoffatome abgeben können zur Absättigung von Anionen bzw. Radikalen, beispielsweise Alkohole, Amine, aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Halogenkohlenwasserstoffe sind toxisch. Dies ist auf die Gegenwart von Halogen im Molekül zurückzuführen. Toxische Halogenkohlenwasserstoffe lassen sich demnach detoxifizieren, wenn man das Halogen entfernt. Schon die Anwesenheit eines einzigen Halogenatoms im Molekül verursacht eine unverhältnismäßig hohe Toxizität. Es ist daher erforderlich, mehrfach halogensubstituierte Halogenkohlenwasserstoffe derart zu dehalogenieren, daß alle Halogenatome entfernt werden. Dies ist chemisch nur dann möglich, wenn man reduktiv dehalogeniert.

Halogenaromaten wie polychlorierte Biphenyle (PCB), Phenole (PCP) und polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF) weisen eine besonders hohe Toxizität auf. PCDD/PCDF, die gemeinhin unter dem Begriff "Dioxine" zusammengefaßt werden, gelten als Ultragifte. Ebenfalls toxisch sind aliphatische Halogenverbindungen, wie Hexachlorcyclohexane (HCH) oder gemischt aliphatisch/aromatische Verbindungen wie Trichlor-bis-(chlorphenyl)ethan (DDT), auch wenn es nicht üblich ist, diese Verbindungen als Ultragifte einzuordnen. Alle genannten Verbindungen sind neben anderen Halogenkohlenwasserstoffen in der Umwelt weit verbreitet und besitzen, wegen ihrer Bioverfügbarkeit, ein hohes Gefährdungspotential, das zu annullieren eine wichtige umweltrelevante Forderung ist.

Es gibt zahlreiche Verfahren, die sich mit der reduktiven Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen befassen. Nach EP 0 099 951 werden PCB mit einer feindispersen Dispersion geschmolzenen Natriums bei 100 bis 160°C dehalogeniert; nach US-P 4.973.783 Halogenaromaten mit Alkalimetall in Gegenwart von Hydrosiloxanen, nach US-P 4.639.309 halogenierte Kohlenwasserstoffe mit Natrium oder Kalium bei 100°C unter mechanischer Abrasion der gebildeten Halogenide; nach US-P 4.950.833 Halogenaromaten mit Alkalimetall in Gegenwart von Ammoniumsalzen bei 40 bis 60°C; nach der kanadischen Anmeldung 2026506, in der eine ganze Reihe weiterer Verfahren zum Stand der Technik diskutiert werden, Halogenaromaten mit feindispersen Natrium oder Calcium in Gegenwart von Methanol, Ethanol oder Isopropanol bei Temperaturen knapp unter 100°C. Von besonders guter Wirksamkeit soll ein Verfahren nach EP 0 225 849 sein, nach dem halogenierte aliphatische oder aromatische Verbindungen mit Natrium in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkohols als Wasserstoff liefernde Verbindung bei einer Temperatur von 100 bis 150°C umgesetzt werden.

Die genannten Verfahren weisen einige gravierende Nachteile auf. Die wichtigsten Nachteile sind, daß die Verfahren auf die Verwendung von Alkali- und Erdalkalimetall

eingeschränkt sind, daß in der Regel bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Natriums und daher unter Schutzgas gearbeitet werden muß und daß die Verfahren auf das homogene flüssige Medium angewiesen sind. Sie sind keinesfalls geeignet, wirklich praxisrelevante Probleme zu lösen, etwa die Dehalogenierung von PCB in Schlämmen, Dioxinen in nassen Böden, PCP in Sanden, HCH im Gemisch mit Abfällen aller Art in Sonderdeponien und dergleichen mehr.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, nach dem sich Halogenkohlenwasserstoffe, gleich welcher Herkunft und wo immer sie in Substanz oder als Verunreinigung in anderen Materialien vorhanden sind, ohne die genannten Einschränkungen und Nachteile in chemisch-technisch einfacher Weise dehalogenieren lassen.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Halogenkohlenwasserstoffe in Gegenwart einer Wasserstoff liefernden Verbindung mit reduzierenden Metallen dehalogenierförmig derart, daß die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart eines Amins ausgeführt wird.

Brauchbare Amine im Sinne dieser Erfindung sind aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Diamine oder Amine mit weiteren funktionellen Gruppen, insbesondere Aminoalkohole, sowie Gemische dieser Amine oder Gemische dieser Amine mit Wasserstoff liefernden Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen.

Es ist völlig überraschend, daß schon die Gegenwart geringer Mengen an Aminen Dehalogenierungsreaktionen derart zu beschleunigen vermag, daß beispielsweise die Dehalogenierung von Trichlorbenzol mit feindispersen Natrium, die ohne Amin Reaktionstemperaturen um 120°C und Reaktionszeiten größer als 30 Minuten erfordert, nach Zugabe geringer Mengen eines Amins unter sonst gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur spontan und im Bruchteil einer Sekunde unter Verpuffung abläuft.

Man könnte annehmen, daß das Amin die Dehalogenierungsreaktion dadurch fördert, daß es mit dem Natrium zunächst ein Amid bildet, welches dann als hochreaktive Zwischenstufe mit der Chlorverbindung besonders heftig reagiert. Das kann jedoch nicht zutreffen, weil auch tert. Amine gleichermaßen beschleunigend wirken.

Es ist unter einem praktischen Aspekt nützlich sich vorzustellen, daß die Rolle des Amins darin besteht, substantiv auf die Metalloberfläche aufzuziehen und diese dadurch vor der Ausbildung von reaktionshemmenden Schichten zu schützen, welche aus über Radikalanionen angeordneten Halogenkohlenwasserstoffen und anfänglich gebildeten Metallhalogeniden bestehen.

Diese ohne Aminzugabe entstehenden Schichten deaktivieren die Metalloberfläche derart, daß die Reaktion auch mit hochreaktiven Metallen, wie Natrium und Kalium, schnell zum Erliegen kommt. Weniger reaktive Metalle, wie Eisen, Zink, Aluminium, Magnesium sind aus demselben Grunde überhaupt nicht verwendbar. Erst in Gegenwart von Aminen können auch sie eingesetzt werden. Für die Zwecke der Erfindung sind Lithium, Kalium, Calcium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, oder Eisen oder deren Legierungen besonders tauglich.

Welches Metall jeweils zur Verwendung gelangt, hängt von der Aufgabenstellung ab. Für die Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen in Substanz sind Kalium und Natrium in Gegenwart von Aminen viel zu reaktiv, so daß in derartigen Fällen das Substrat verdünnt werden muß, etwa durch Sand oder andere Inertstoffe. Hier empfiehlt sich die Anwendung von Eisen, Magnesium, Aluminium und auch Zink, wobei die Anwendung des letzteren nur auf Sonderfälle beschränkt bleibt, weil es selbst als toxisch einzustufen ist. Die Reaktionen mit diesen Metallen lassen sich mit Vor-

teil unter intensiver Durchmischung bei etwas angehobenen Temperaturen ausführen, etwa bei 40 bis 160°C. Für die Dehalogenierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen in Feststoffen, z. B. von Dioxinen als Verunreinigung in Filterstaub, wird vorzugsweise Natrium eingesetzt; diese Reaktion läuft in einer Kugelmühle in Gegenwart von Aminen bei Raumtemperatur ab.

Wie bereits erkennbar, gibt es eine enge Beziehung zwischen der Konzentration der Halogenkohlenwasserstoffe, dem Redoxpotential des Metalls, der Temperatur, der Reaktionszeit und der Durchmischung des Reaktionsgemisches bzw. der Partikelgröße des Metalls. Das Reaktionsgeschehen ist jedoch praktisch unabhängig von der Art der Halogenkohlenwasserstoffe und von der Art des Amins. Der Fachmann hat es somit in der Hand festzulegen, wie eine Dehalogenierungsreaktion den Umständen entsprechend ausgeführt werden soll. Falls erforderlich, liefert ein einfacher Vorversuch im Labormaßstab die optimale Kombination der Reaktionsparameter.

Bei einer vorgegebenen hohen Konzentration an Halogenkohlenwasserstoffen (wobei auch die Zahl der Halogenatome im Molekül zählt) und einer hohen Reaktivität des Metalls bei intensiver Durchmischung sind in Gegenwart von Amin sehr kurze Reaktionszeiten bei niedriger Ausgangstemperatur zu erwarten (Beispiel: HCH in 50%iger Konzentration verpufft bei Durchmischung mit feindispersen Natrium in lediglich stöchiometrischer Menge bei Raumtemperatur im Bruchteil einer Sekunde). Bei einer geringeren Konzentration an Halogenkohlenwasserstoffen und einer niedrigen Reaktivität des Metalls sind mittlere Reaktionszeiten bei moderat angehobenen Temperaturen zu erwarten. Die Reaktionszeiten lassen sich erheblich verkürzen, wenn die Temperatur signifikant erhöht wird (Beispiel: Dioxine in einem aufgearbeiteten, pulverisierten Boden benötigen mit Eisenpulver in Gegenwart von Amin eine Reaktionszeit von etwa einer 30 Sekunden bei 350°C. Wenn man Magnesiumspäne in überstöchiometrischer Dosierung einsetzt und mit dem Halogenkohlenwasserstoff in Gegenwart einer Wasserstoff liefernden Verbindung und eines Amins in einer Kugelmühle vermahlt, so ergibt sich für eine vollständige Dehalogenierung eine Reaktionszeit von etwa 15 min bei Raumtemperatur.

Es ist demnach in das Belieben des Fachmannes gestellt, den Umständen entsprechende Bedingungen für die Dehalogenierungsreaktion zu wählen, d. h. je nach der Art des Ausgangsmaterials und nach der Aufgabenstellung.

Die durch Elektronentransfer gebildeten Radikalanionen benötigen Wasserstoff zur Bildung des Kohlenwasserstoffs aus dem Halogenkohlenwasserstoff. Dieser wird von den Wasserstoff liefernden Verbindungen bereitgestellt. Für den Fall, daß als Beschleuniger prim. oder sek. Amine eingesetzt werden, kann der Wasserstoff auch aus dieser Quelle stammen. Dies gilt besonders für Amine mit OH-Gruppen, also für Aminoalkohole. Werden tert. Amine verwendet, so muß in jedem Fall eine Wasserstoff liefernde Verbindung zugesetzt werden, vorzugsweise ein nicht sonderlich reaktiver Alkohol, etwa Butanol.

Die Metalle werden mindestens in stöchiometrischer Menge zugesetzt. Die Amine in einer Menge, daß für ein Halogen ein Wasserstoff zur Verfügung steht, also bei prim. Aminen  $\frac{1}{2}$  Äquivalent/Halogen und bei sek. Aminen 1 Äquivalent/Halogen. Bei Verwendung von Diaminen, etwa Ethylendiamin, kann man alle 4 H in Rechnung setzen. Bei Verwendung von tert. Aminen bezieht man den Wasserstoff aus einer Wasserstoff liefernden Verbindung, z. B. aus Butanol oder Isopropanol, in die Rechnung ein; die Aminmenge kann dann auf  $\frac{1}{10}$  Äquivalent/Halogen reduziert werden. Auch beim Einsatz von prim. und tert. Aminen kann man

Amin einsparen und ein Gemisch aus Alkohol und Amin zusetzen. Die Aminmenge darf jedoch keinesfalls unter  $\frac{1}{10}$  Äquivalent/Halogen absinken, weil dann die Metalloberfläche ihre Reaktivität schnell verliert. Die Menge an eingesetzten Metallen und Aminen kann unter einem kineffischen Aspekt erhöht werden. Wenn 1000 l Altöl mit 360 g PCB (z. B. mit im Mittel 6 Cl pro Molekül Biphenyl) stark verunreinigt sind, so genügen zu dessen vollständiger Dehalogenierung 276 mg Natrium und 222 mg Propylamin. Um die Stoßzahl in dieser extremen Verdünnung zu erhöhen, kann man die Natrium- und Aminmenge ohne weiteres verzehnfachen, ohne daß dadurch irgendwelche Nachteile auftreten. Man kann den Überschuß an beidem bei gleicher Wirksamkeit aber auch halbieren, wenn man Natrium besonders feindispers auf einen feindispersen Träger aufbringt und das Amin in einer dispergierenden chemischen Reaktion (DCR) auf Calciumhydroxid. Setzt man beispielsweise n-Butanol als Wasserstoff liefernde Verbindung hinzu, läßt sich der zehnfache Überschuß an Amin wieder auf 222 mg reduzieren. Es versteht sich von selbst, daß die Größe der wirksamen Metalloberfläche von maßgeblicher Bedeutung ist.

Im Falle von Dehalogenierungsreaktionen in Feststoffmischungen empfiehlt es sich stets, Amine und Wasserstoff liefernde Verbindungen an feindisperse Feststoffe zu adsorbieren und so einzubringen; hierdurch wird eine größere Homogenität des Reaktionsgemisches und damit eine kürzere Reaktionszeit erreicht. Der Dispersionsgrad der feindispersen Feststoffzubereitung läßt sich optimieren, wenn man sie, wie im vorstehenden Beispiel bereits erwähnt, im Verlaufe einer dispergierenden chemischen Reaktion (DCR) herstellt.

Man kann die Amine und deren Kombination mit Wasserstoff liefernden Verbindungen dem Reaktionsgemisch aus Halogenkohlenwasserstoffen und Metallen in ihrer Gesamtmenge zusetzen oder in Form von Teilmengen im Verlaufe der Reaktion. Letzteres kann den Vorteil haben, daß die reaktionshemmende Schicht aus Radikalanionen im Verlaufe ihrer Bildung immer wieder abgelöst wird, ohne daß ein beigegebener Alkohol in einer Konkurrenzreaktion das Metall, etwa Natrium, unter Wasserstoffentwicklung verbrauchen kann. Man kann den Prozeß auch so lenken, daß die reaktionshemmende Schicht in dem Maße abgelöst wird, in dem sie sich bildet, d. h. durch eine kontinuierliche Zugabe über die gesamte Reaktionszeit, was technisch sehr einfach zu realisieren ist.

Duktile Metalle wie Lithium, Kalium und Natrium lassen sich extrem feindispers mit Hilfe von Mühlen hoher Friktion sehr gleichmäßig auf einen inerten Träger aufmahlen, z. B. auf Aluminiumoxid oder auf Silikate. Hierdurch wird die Oberfläche derart vergrößert und dadurch derart reaktiv, daß dieser Feststoffzubereitung bereits pyrophore Eigenschaften zukommen. Um sie dennoch frei, d. h. ohne Schutzgas handhaben zu können, kann man sie mechanisch oder chemisch inertisieren. Mechanisch inertisieren bedeutet ihre Umhüllung mit hydrophoben Feststoffen, z. B. Talkum. Chemisch inertisieren bedeutet ihre Belegung mit einem Hydrophobierungsmittel, z. B. einem langkettigen Amin, z. B. Stearylamin.

Was die technische Durchführung der Dehalogenierungsreaktionen betrifft, so sind die folgenden Kategorien von praktischer Bedeutung.

Wenn die Halogenkohlenwasserstoffe in Substanz vorliegen und flüssig sind oder wenn sie als Verunreinigung in Flüssigkeiten vorliegen, z. B. in Trafoölen, Kondensatorflüssigkeiten, Hydraulikölen, Abfallölen und dergleichen, kann man die Reaktion diskontinuierlich, ggf. nach Verdünnung mit einem Inertstoff, durchführen oder kontinuierlich in einem Strömungsreaktor. Hierzu werden dem Strom der Flüssigkeit vor Eintritt in den Reaktor alle erforderlichen

Zutaten beigemischt derart, daß sie in dem Reaktor, der zur Wärmeabfuhr oder zur Wärmezufuhr ausgerüstet ist, wirksam werden. Über die Temperatur und die Rohrlänge kann die erforderliche Verweilzeit eingestellt werden für einer vorgegebene Fließgeschwindigkeit bei bekannter Reaktivität. Die Komponenten können auch so lange im Kreislauf gehalten werden bis zur vollständigen Dehalogenierung aller Halogenkohlenwasserstoffe.

Wenn die Halogenkohlenwasserstoffe als Verunreinigung in Feststoffen vorliegen, die wasserfrei sind oder nahe wasserfrei, z. B. Aschen, Filterstäube, so können sie diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Intensivmischer, in einem Drehrohr, in der Wirbelschicht oder in einem Flugstromreaktor dehalogeniert werden. Im wasserfreien Medium kann Natrium eingesetzt werden. In einem nahezu wasserfreien Medium Madnesium. Man kann auch hier Natrium einsetzen, wenn man zuvor thermisch oder, weitaus günstiger, chemisch trocknet, etwa durch Zugabe von Absorptionsmitteln wie Calciumoxid oder Aluminiumalkoholaten. Man kann das Feststoffgemisch, das alle Reaktionspartner enthält, auch kurzzeitig auf eine relativ hohe Temperatur erhitzen, z. B. für einige Sekunden auf bis zu 400°C, etwa in einem Flugstromreaktor. Diese Vorrichtung ist immer dann vorzuziehen, wenn große Mengen an kontaminierten Feststoffen mit preiswerten Metallen, wie Eisenpulver oder Aluminumschuppen, schnell und besonders ökonomisch dekontaminiert werden sollen.

Wenn die Halogenkohlenwasserstoffe als Verunreinigung in Böden oder bodenähnlichen Materialien, z. B. in Sedimenten, industriellen Abfallstoffen und Nebenprodukten, vorliegen, die wasserhaltig sind, müssen sie zur Dehalogenierung mit Alkalimefallen vollständig getrocknet, zur Verwendung mit anderen Metallen weitgehend getrocknet werden. Zur Dehalogenierung in einem Flugstromreaktor oder in der Wirbelschicht müssen die Substrate zudem zu einer feinpulverisierten Form aufgeschlossen werden, damit alle Reaktionspartner homogen in der Feststoffmatrix verteilt sind.

Die Trocknung kann thermisch erfolgen oder chemisch durch Zugabe von Absorptionsmitteln. Ein sachgerechter Aufschluß kann durch Mahlen des getrockneten Materials erfolgen. Eine Feststoffdispersion mit optimalen Eigenschaften erhält man durch Aufschluß und zugleich Trocknung der wasserhaltigen Substrate mit Hilfe einer dispergierenden chemischen Reaktion (DCR) unter Verwendung von hydrophobem Calciumoxid. Falls es erforderlich ist, eine thermisch oder chemisch getrocknete, durch Mahlen oder durch chemischen Aufschluß (DCR) hergestellte Feststoffdispersion vollends zu trocknen, so geschieht dies besonders vorteilhaft durch Zugabe von Aluminiumalkoholaten. Wegen des in der Hydrolyse des Alkoholats gebildeten Alkohols erübrigt sich die gesonderte Zugabe einer Wasserstoff liefernder Verbindung.

Wenn die Halogenkohlenwasserstoffe als Verunreinigung in der Gasphase vorliegen oder in die Gasphase übergeführt worden sind, z. B. thermisch durch Austreiben aus einer Feststoffdispersion, so können sie mit Vorteil zusammen mit einem Amin und einer Wasserstoff liefernde Verbindung durch einen beheizbaren Festbettreaktor geleitet werden, in dem sich das reduzierende Metall, etwa Eisenpulver auf einem granulierten Träger, befindet. Die thermisch aus einer Feststoffdispersion ausgetriebenen Halogenkohlenwasserstoffe können auch kondensiert oder adsorbiert werden und, in einem zweiten Schritt, einer verfahrensgemäßen Dehalogenierungsreaktion unterworfen werden.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von Aminen

zur Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen in Substanz oder als Verunreinigung in Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen werden bekannte chemische Reaktionen signifikant erleichtert; andere Dehalogenierungsreaktionen werden so überhaupt erst für eine vollständige Entfernung von Halogen aus Halogenkohlenwasserstoffen nutzbar. Durch die vielfältige Ausgestaltung der Erfindung gelingt es erstmals, praxisrelevante Probleme zu lösen, insbesondere in Bezug auf die Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen in Abfallölen aller Art, in ölartigen Rückständen und in verunreinigten Böden und bodenähnlichen Materialien unterschiedlicher Zusammensetzung.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen durch chemische Umsetzung mit reduzierenden Metallen in Gegenwart einer Wasserstoff liefernden Verbindung **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dehalogenierungsreaktion in Gegenwart eines Amins ausgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Halogenkohlenwasserstoffe mit Lithium, Kalium, Calcium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Zink, oder Eisen oder deren Legierungen in Gegenwart von Aminen dehalogeniert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Diamine oder Amine mit weiteren funktionellen Gruppen oder Gemische dieser Amine Verwendung finden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Diamine oder Gemische dieser Amine neben Wasserstoff liefernden Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen Verwendung finden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Diamine oder Gemische dieser Amine neben Wasserstoff liefernden Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen Verwendung finden in Form einer feindispersen, staubförmigen Feststoffzubereitung.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische primäre, sekundäre oder tertiäre Amine oder Diamine oder Gemische dieser Amine neben Wasserstoff liefernden Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen Verwendung finden in Form einer Feststoffzubereitung, welche mit Hilfe einer dispergierenden chemischen Reaktion hergestellt wurde.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Amine oder deren Gemische für sich oder in Kombination mit Wasserstoff liefernden Verbindungen aus anderen Verbindungsklassen oder ihre zugehörigen feindispersen, staubförmigen Feststoffzubereitungen dem Reaktionsgemisch in einem Schritt oder in mehreren Schritten oder kontinuierlich während des Ablaufs der Dehalogenierungsreaktion zugesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierenden Metalle in feindisperser Form eingesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierenden Metalle in feindisperser Form auf einem feindispersen inerten Trägerstoff eingesetzt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung aus feindispersen Lithium, Kalium und Natrium oder deren Legierungen auf ei-



nem feindispersen inerten Trägerstoff mechanisch oder chemisch inertisiert wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die reduktive Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen durchgeführt wird an festen, flüssigen oder gasförmigen Mischungen der Halogenkohlenwasserstoffe mit anderen Materialien. 5

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wasserhaltige Mischungen von Halogenkohlenwasserstoffen mit anderen Materialien vor Beginn der Dehalogenierungsreaktion thermisch oder chemisch durch Zugabe von Absorptionsmitteln getrocknet werden. 10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Absorptionsmittel Calciumoxid oder Aluminiumalkoholate verwendet werden. 15

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß wasserhaltige Mischungen von Halogenkohlenwasserstoffen mit bindigen oder pastösen anderen Materialien vor Beginn der Dehalogenierungsreaktion thermisch-mechanisch oder mit Hilfe einer dispergierenden chemischen Reaktion aufgeschlossen werden unter Bildung einer feindispersen, pulverförmigen, weitgehend trockenen Feststoffzubereitung. 20 25

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die feindispersc, pulverförmige, weitgehend trockene Feststoffzubereitung vollends getrocknet wird durch die Zugabe von Calciumoxid oder Aluminiumalkoholaten. 30

16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß flüchtige Halogenkohlenwasserstoffe aus einer feindispersen, pulverförmigen, weitgehend trockenen Feststoffzubereitung thermisch ausgetrieben und in der Gasphase zur Dehalogenierung gelangen. 35

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die reduktive Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen durchgeführt wird bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 400°C. 40

18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dehalogenierungsreaktion in einem heizbaren Reaktionsrohr, in einem Intensivmischer, im Drehrohr, in einem Wirbelschicht- Festbett- oder in einem Flugstromreaktor ausgeführt wird. 45

19. Anwendung des Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche zur Dechlorierung von Chloraromaten in Substanz oder zur Entfernung von Chloraromaten aus Abgasen, Altölen, Hydraulikölen, Trafoölen, Kondensatorölen, Filterstäuben, Aschen, Böden, industriellen Produktionsrückständen und industriellen Neben- und Abfallprodukten. 50 55

